Das Diphenyltolylarsin

und

einige Derivate desselben.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Franz Lauterwald

aus **Elbing.**

ROSTOCK.

Buchdruckerei von Ernst Russow.

1897.

Das Diphenyltolylarsin

und

einige Derivate desselben.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Franz Lauterwald

aus **Elbing.**

ROSTOCK.

Buchdruckerei von Ernst Russow.

1897.

Referent: Herr Professor Dr. **Michaelis.**

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0089

I.

Theoretischer Teil.

Auf dem Gebiete der organischen Arsenverbindungen wurde mit dem Jahre 1880 von A. Michaelis und seinen Schülern der wissenschaftlichen Forschung ein neues, ergiebiges Arbeitsfeld, das der aromatischen Arsine eröffnet. —

Seit jener Zeit hat man eine ganze Anzahl tertiärer aromatischer Arsine kennen gelernt und zwar solche mit gleichartigen sowohl, als auch solche mit gemischten organischen Radicalen. Von den letzteren sind jedoch nur derartige Verbindungen dargestellt, deren Radicale teils der aromatischen, teils der aliphatischen Reihe angehören, wie z. B. die Verbindungen:

$(C_6H_5)_2 . As . CH_3$ und $(C_6H_5)_2 . A_5 . C_2H_5$. [1*])

Unbekannt waren dagegen bisher solche aromatischen Arsine, die allein gemischte aromatische Radicale enthalten.

Einen Vertreter dieser Klasse von Verbindungen, das Diphenyltolylarsin, $(C_6H_5)_2 . As . C_6H_4 . CH_3$, und, von diesem ausgehend, Derivate desselben darzustellen, war der Zweck der vorliegenden Arbeit.

Dabei wurde insbesondere die Möglichkeit ins Auge gefasst, den Tolyl-Rest dieser Verbindung durch Oxydation in einen Benzoësäure-Rest und so das Diphenyltolylarsin in eine Diphenylarsinbenzoësäure überzuführen, eine

[1*]) Link, Ann. 207 — 196—200.

Verbindung, die in naher Beziehung zu den von La Coste[1*]) dargestellten Benzarsinsäuren stehen musste.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Diphenyltolylarsins diente das bereits bekannte Tritolylarsin,[2*]) welches ich, mit einer geringen Abänderung, nach der von Ziegler angegebenen Methode erhielt. Aus diesem wurde dann durch Erhitzen mit der zehnfachen Menge Arsentrichlorid im zugeschmolzenen Rohr — ebenfalls nach der Ziegler'schen Vorschrift — zunächst das p. Tolylarsenchlorür dargestellt, welches nunmehr das eigentliche Ausgangsmaterial zur Darstellung des gedachten Diphenyltolylarsins bildete. — Um zu tertiären aromatischen Arsinen mit gleichartigen Radicalen zu gelangen, bediente man sich bisher — unter anderen — mit gutem Erfolg einer Methode, welche eine, der Fittig'schen ähnliche Synthese darstellt. Man liess nämlich Arsentrichlorid, Alkylchlorid und Natrium in ätherischer Lösung auf einander einwirken, nach der Gleichung: $AsCl_3 + 3R.Cl + 6Na = 6NaCl + AsR_3$. In ganz analoger Weise gelang es mir nun, durch Einwirkung von Monobrombenzol auf ein alkyliertes Arsentrichlorid, nämlich auf das vorhin schon erwähnte Tolylarsenchlorür unter Mitwirkung von Natrium, das Diphenyltolylarsin zu erhalten. Die Reactionsgleichung für den hierbei stattfindenden Vorgang ist folgende:

[1*]) La Coste, Ann. 208 1—36.

[2*]) La Coste, Ann. 208 — 26.
Hosseus, I.-D. Rostock 1892.
Ziegler, I.-D. Rostock 1895.

$$As \begin{cases} C_6H_4 . CH_3 \\ (Cl_2) \end{cases} + 2 . C_6H_5 . Br + 4 Na$$

$$= As \begin{cases} C_6H_4 . CH_3 \\ (C_6H_5)_2 \end{cases} + 2 . Na . Br + 2 . Na Cl.$$

Von diesem Arsin ausgehend, gelangte ich dann zu einer ganzen Reihe von Derivaten, deren Analoga bei tertiären aromatischen Arsinen mit gleichartigen Radicalen schon bekannt waren.

So erhielt ich durch Behandeln der alkoholischen Lösung des Diphenyltolylarsins mit einer alkoholischen Quecksilberchlorid-Lösung die Quecksilberchlorid-Verbindung dieses gemischten Arsins, von der Zusammensetzung $C_6H_4 . CH_3 . As . (C_6H_5)_2$; $HgCl_2$, eine Substanz, die aus Eisessig umkristallisirt, schöne, schwach gelbliche Krystalle darstellte.

Die salzsäurehaltige alkoholische Lösung des Arsins lieferte mit Platinchlorid-Lösung das Arsin-Platindoppelsalz von der Formel $[C_6H_4 . CH_3 . As . (C_6H_5)_2]_2$; H_2PtCl_6, ein gelbliches Pulver.

Durch Erhitzen des Arsins mit Jodmethyl oder Jodaethyl am Rückflusskühler entstanden dann ferner die Jodmethyl- bezw. Jodaethyl-Arsoniumverbindung von den Formeln:

$$C_6H_4 . CH_3 . As . (C_6H_5)_2 . CH_3 . J, \text{ und}$$

$$C_6H_4 . CH_3 . As . (C_6H_5)_2 . C_2H_5 . J,$$

von denen erstere schöne weisse Krystalle bildete, während die letztere in festem Zustande nicht isolirt werden konnte.

Hieraus liessen sich dann durch Ausfällen des Jodes mit salpetersaurem Silber und Ausfällen des über-

schüssigen salpetersauren Silbers mit überschüssiger Salzsäure die entsprechenden — in festem Zustande allerdings nicht isolierbaren — Chlormethyl — bezw. Chloraethyl-Arsoniumverbindungen, und aus diesen mit Platinchlorid die beiden Arsoniumplatinchlorid-Doppelsalze:

$[C_6H_4 . CH_3 . As . (C_6H_5)_2 . CH_3 . Cl]_2 . PtCl_4$ und

$[C_6H_4 . CH_3 . As . (C_6H_5)_2 . C_2H_5 . Cl]_2 . PtCl_4$

erhalten, von denen die zuletzt genannten Verbindungen schöne rote Krystalle darstellten.

Durch Hinzufügen von Brom zu der Lösung des Arsins in Eisessig und nachfolgendes Kochen mit überschüssiger Natronlauge bildete sich das Hydroxyd des Arsins:

$$(HO)_2 = As \begin{cases} C_6H_4 . CH_3 \\ (C_6H_5)_2, \end{cases}$$

eine harzige, braune Masse, die sich durch wiederholtes Umkristallisieren aus einer Mischung von Benzol und Aether in ein weisses Pulver umwandeln liess.

Aus dem Hydroxyd resultierte dann durch Kochen mit viel Wasser und verdünnter Salpetersäure das Hydroxyd-Nitrat von der Formel:

$$\begin{matrix} HO \\ NO_3 \end{matrix} \diagdown As \begin{cases} C_6H_4 . CH_3 \\ (C_6H_5)_2, \end{cases}$$

welches in federförmigen, durchsichtigen Nadeln kristallisierte.

Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholische Lösung des Hydroxydes wurden dessen Hydroxyle durch ein Atom Schwefel ersetzt und es entstand das Sulfid von der Formel:

$$S \quad As \begin{matrix} C_6H_4 . CH_3 \\ (C_6H_5)_2, \end{matrix}$$

welches eine weisse, körnig kristallinische Masse darstellte.

Angesichts der von La Coste dargestellten Benzarsinsäuren, welche derselbe aus den entsprechenden Tolylarsinsäuren, bezw. Tolylarsin durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erhalten hat, wurde nun der Versuch gemacht, in analoger Weise das Diphenyltolylarsin zu oxydieren, eine Speculation, welche durch die practische Ausführung sich auch bestätigte.

Zur Oxydation ging ich nicht vom Hydroxyd, sondern von dem Arsin selbst aus; es wurde hierbei der Tolyl-Rest desselben in den Benzoësäurerest übergeführt, und, indem sich die Pentavalenz des Arsens geltend machte, auch noch ein Sauerstoff-Atom direct an das Arsen gebunden, so dass die Verbindung

$$O=As \begin{matrix} C_6H_4 . COOH \\ =(C_6H_5)_2 \end{matrix}$$

resultierte, welche sich von der La Coste'schen Benzarsinsäure

$$O=As \begin{matrix} C_6H_4 . COOH \\ =(OH)_2 \end{matrix}$$

nur dadurch unterscheidet, dass in ihr die beiden Hydroxylgruppen durch zwei Phenyl-Reste vertreten sind. Dementsprechend ist dieselbe also als eine „Diphenylbenzarsinsäure“ anzusprechen und diese Bezeichnung derjenigen als „Diphenylarsenobenzoësäure“ vorzuziehen, weil letztere die Analogie mit der Benzarsinsäure nicht zum Ausdruck bringt.

Die Diphenylbenzarsinsäure stellte eine, aus Alkohol in kristallinischen Krusten sich ausscheidende, weisse Masse dar, die in Wasser unlöslich war.

Dessenungeachtet bildete sich beim Kochen der in Wasser suspendierten Säure mit feuchtem Silberoxyd das Silbersalz,

$$O=As\begin{cases}C_6H_4\,.\,COO\,.\,Ag\\=(C_6H_5)_2,\end{cases}$$

ein weisses, im Lichte leicht bräunlich werdendes Pulver, und beim Kochen mit kohlensaurem Baryt in ganz derselben Weise das Bariumsalz

$$\left[O=As\begin{cases}C_6H_4\,.\,COO\\=(C_6H_5)_2\end{cases}\right]\,.\,Ba,$$

welches ebenfalls als weisses Pulver erhalten wurde.

Ein Versuch, durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Diphenylbenzarsinsäure den Äthylester derselben darzustellen, hatte das überraschende Resultat zur Folge, dass zwar die gewünschte Esterifizierung eintrat, ausserdem aber gleichzeitig das an das Arsen gebundene Sauerstoffatom durch zwei Chloratome ersetzt war. Die Analysenresultate dieses Esters entsprechen der Formel:

$$Cl_2=As\begin{cases}C_6H_4\,.\,COO\,.\,C_2H_5\\=(C_6H_5)_2,\end{cases}$$

einer Verbindung, welche man auf eine hypothetische Ortho-Chlorarsensäure

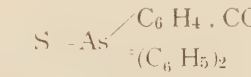
$$Cl_2=As\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$$

zurückführen könnte und die man als „Diphenylchlorarsin-Benzoësäureäthylester" bezeichnen kann.

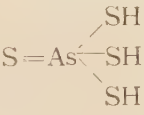
Derselbe bildete schöne, weisse, stark hygroscopische Kristalle.

Es stand nun zu erwarten, dass durch Eindampfen der Diphenylbenzarsinsäure mit concentrierter Salzsäure — worin dieselbe sich löste — auch die diesem Ester entsprechende freie Diphenylchlorarsin-Benzoësäure erhalten werden würde, eine Annahme, die sich jedoch als unrichtig erwies, indem hierbei die Diphenylbenzarsinsäure unverändert zurückerhalten wurde.

Verhältnissmässig leicht liess sich das direkt an Arsen gebundene Sauerstoffatom der Diphenylbenzarsinsäure durch Schwefel ersetzen, indem in ihre alkoholische Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet wurde. Der hierbei entstehende Körper stellt zunächst klare, ölige Tröpfchen dar, welche nach einigen Tagen zu hübschen, weissen Drusen erstarren. Er besitzt die Formel



und lässt sich als Abkömmling der hypothetischen Sulfarsensäure



betrachten. Entsprechend der ebenfalls von La Coste dargestellten Benzarsinigen Säure wurde nun noch versucht, auch das Analogon dieses Körpers darzustellen.

Zu diesem Zwecke war nichts weiter nötig, als aus der Diphenylbenzarsinsäure das an Arsen gebundene Sauerstoffatom zu eliminieren. Dies zu bewerkstelligen, lag nichts näher, als die Reduction mit nascierendem

Wasserstoff, ein Verfahren, welches sich jedoch insofern als nicht durchführbar erwies, als hierbei weitergehende Reductionsprocesse erfolgten, welche eine Abspaltung von Benzoësäure zur Folge hatten. Ausserdem entstand ein heller, arsinartig riechender Syrup, welcher möglicherweise ein secundäres Arsin, das Diphenylarsin,

$$As'' \begin{matrix} H \\ = (C_6 H_5)_2 \end{matrix}$$

darstellte.

Es musste daher diese Methode aufgegeben und ein anderes Verfahren zur Erreichung des gedachten Zweckes ermittelt werden. Hierzu erwies sich die Diphenylsulfarsinbenzoësäure als geeignetes Material. Gelang es, derselben das Schwefelatom zu entziehen, so musste hierdurch die gewünschte Diphenylbenzarsinige Säure gebildet werden. In der That führte mehrstündiges Kochen der alkoholischen Lösung der Diphenylsulfarsinbenzoësäure mit frisch bereitetem molecularem Silber am Rückflusskühler zum Ziel. Die erhaltene, schwefelfreie Verbindung stellte ein weisses, aus Alkohol teilweise kristallisierendes Pulver dar. Sie besitzt die Formel

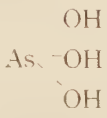
$$As'' \begin{matrix} C_6 H_4 . COOH \\ = (C_6 H_5)_2 \end{matrix}$$

und entspricht also der Benzarsinigen Säure

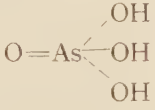
$$As'' \begin{matrix} C_6 H_4 . COOH \\ = (OH)_2, \end{matrix}$$

von welcher sie sich dadurch unterscheidet, dass in ihr an Stelle der beiden Hydroxyle zwei Phenylreste eingetreten sind.

In letzter Linie lässt sich die Diphenylbenzarsinige Säure auf die hypothetische Arsenige Säure



zurückführen und in analoger Weise kann man auch die Diphenylbenzarsinsäure von der Orthoarsensäure



ableiten.

II.

Experimenteller Teil.

1.

p. Tritolylarsin

$As . (C_6 H_4 . CH_3)_3$

Diese Verbindung ist zuerst von A. Michaelis und La Coste[1]) durch Erhitzen von Monotolylarsenoxyd nach der Gleichung:

$3 . O : As . C_6 H_4 . CH_3 = As_2 O_3 + As . (C_6 H_4 . CH_3)_3$

erhalten worden.

Einen anderen Weg zur Darstellung des Tritolylarsins hat denn später Hosseus[2]) eingeschlagen, welcher p. Bromtoluol, Arsentrichlorid und Natrium in ätherischer Lösung auf einander einwirken liess, eine Reaction, die sich durch folgende Gleichung veranschaulichen lässt:

$$3 . C_6 H_4 . CH_3 . Br + As Cl_3 + 6 Na = 3 Na Br + 3 Na Cl + As . C_{(6} H_4 . CH_{3)3}.$$

Die Hosseus'sche Methode lieferte aber relativ schlechte Ausbeuten; sie wurde erst von Ziegler,[3]) welcher den Grund hierfür in einem falschen Mengenverhältnis der Ingredienzien erkannte, wesentlich verbessert.

---

[1]) Michaelis und La Coste, Ann. 208, 26.
und Ann. 201, 252.

[2]) Hosseus, I.-D. Rostock 1892.

[3]) Ziegler, I.-D. Rostock 1895.

Ich verfuhr daher sofort nach jenem Versuch, den Ziegler als den vorteilhaftesten bezeichnet hatte.

In einem ca. 3 l. Kolben wurden 100 gr. p. Bromtoluol und 45 gr. Arsentrichlorid in etwa 500 gr. wasserfreiem Äther gelöst und 40 gr. Natriumscheiben hinzugefügt. Das Reactionsgemisch wurde bei aufgesetztem Rückflusskühler 36 Stunden unter Eiskühlung und 36 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Alsdann wurde filtriert und der Äther des Filtrats aus einem Fractionskolben abdestilliert, wobei das Tritolylarsin in weissen Kristallen zurückblieb. Der durch Abdestillieren wiedererhaltene Äther wurde zum öfteren Ausäthern des im Reactionskolben verbliebenen Rückstandes benutzt. Das erhaltene Tritolylarsin wurde schliesslich in einer kleinen Porzellanschale mit etwas Alkohol erwärmt, um es von etwa noch anhaftendem, unverändertem p. Bromtoluol zu befreien, an der Saugpumpe abgesaugt und mit Alkohol nachgewaschen. Auf diese Weise wurde das Tritolylarsin vollkommen rein erhalten und zeigte so den Schmelzpunkt 146 ° C.

Ein erster Versuch lieferte bei dem beschriebenen Verfahren eine Ausbeute von 48 gr. Tritolylarsin. Bei einem zweiten Versuche, welcher an einem mässig warmen Sommertage angestellt wurde, begann die Reaction bereits während des Hineinwerfens der Natriumscheiben und steigerte sich bis zum lebhaften Sieden des Äthers. Durch Eintauchen des Kolbens in Eiswasser beruhigte sich die Reaction sofort und war dann im Verlaufe von 36 Stunden vollständig und ohne relativen Ausbeuteverlust beendigt.

Bei meinen weiteren Versuchen zur Darstellung des Tritolylarsins erwiess sich folgendes Verfahren als das zweckmässigste.

Man stellt die Synthese zunächst ohne Eiskühlung an und beginnt damit erst dann, wenn die Reaction zu heftig wird. Da dies aber meist kurz nach dem Hineinwerfen der Natriumscheiben eintritt, so muss man ein Gefäss mit Eiswasser schon bereit halten. Durch Kühlen beruhigt sich die Reaction in wenigen Augenblicken und man kann nun das Eiswasser wieder fortnehmen. Wird die Reaction wieder zu heftig, so kühlt man abermals. Man hat so durch abwechselndes Kühlen und Fortnehmen des Kühlwassers den Verlauf der Reaction vollständig in der Gewalt.

Hat man in dieser Weise die Reaction ca. 2 bis $2^1/_2$ Stunden überwacht, so stellt man der Sicherheit halber noch einmal das Kühlwasser unter den Kolben, wirft einige grössere Eisstücke hinein und kann dann die Synthese ohne Gefahr sich selbst überlassen. — An warmen Sommertagen empfiehlt es sich, das Ganze in einem kühlen Keller auszuführen.

Bei diesem Verfahren ist die Reaction in 36 Stunden vollkommen beendet. Man filtriert und destilliert den Äther ab und erhält dann das Tritolylarsin in weissen, oder schwach gelblichen Kristallen. Mehrmaliges Ausäthern des Reactionsrückstandes ist durchaus zu empfehlen, da durch die Unterlassung dieser Operation immer ein Verlust von mehreren Grammen Tritolylarsin entsteht. — Das so erhaltene Product wird dann in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade mit etwas

Alkohol erwärmt, wodurch eine mehr oder minder gelb gefärbte Verunreinigung, sowie etwa unverändertes p. Bromtoluol in Lösung geht. Alsdann saugt man den Alkohol an der Saugpumpe ab, wäscht noch mehrmals mit Alkohol nach und erhält so schöne, weisse Kristalle, die den vorgeschriebenen Schmelzpunkt 146° C. besitzen. Die Ausbeute beträgt bei diesem Verfahren ca. 47—49 gr., also 69—72 % der theoretischen Ausbeute.

2.

p. Tolylarsenchlorür

$(C_6 H_4 . CH_3) . As . Cl_2$.

Auch diese Verbindung ist zuerst von Michaelis und La Coste[1]) erhalten worden und zwar durch Kochen von Quecksilberditolyl mit überschüssigem Arsentrichlorid, ein Vorgang, der nach der Gleichung:

$$(C_6 H_4 . CH_3)_2 . Hg + 2 . As Cl_3 = 2 . C_6 H_4 . CH_3 . As Cl_2 + Hg Cl_2$$

verläuft.

Später erhielt dann Klatt[2]) das p. Tolylarsenchlorür, indem er von Tritolylarsin ausging und dieses mit der zehnfachen Menge Arsentrichlorid im Schiessrohr erhitzte, eine Methode, welche Ziegler[3]) durch seine Versuche so weit vervollkommnete, dass er quantitative Ausbeuten erhielt.

[1]) Michaelis und La Coste, Ann. 201, 248 u. 49.
[2]) Klatt, I.-D. Rostock 1893.
[3]) Ziegler, I.-D. Rostock 1895.

Zur Darstellung des p. Tolylarsenchlorürs wurde daher ganz nach den Ziegler'schen Angaben verfahren, welche zufriedenstellende Ausbeuten ergaben. Dass letztere von einer peinlichen Regulierung der Temperatur des Schiessofens auf 230—240° C. sehr abhängig sind, kann ich nur bestätigen; besonders ist ein Uebersteigen der Temperatur von 240° C. sehr nachteilig. — Die physiologischen Wirkungen des p. Tolylarsenchlorürs auf die Haut sind sehr unangenehme und auch ich kann vor unvorsichtigem Arbeiten mit dieser Substanz nur warnen.

3.

Diphenyltolylarsin

$C_6 H_4 . CH_3 . As . (C_6 H_5)_2$.

Aus dem p. Tolylarsenchlorür wurde nun unter Zuhilfenahme von Monobrombenzol und Natrium in ätherischer Lösung entsprechend der Reactionsgleichung:

$$(C_6 H_4 . CH_3) . As . Cl_2 + 2 . C_6 H_5 . Br + 4 Na$$
$$= 2 . Na Br + 2 Na Cl + C_6 H_4 . CH_3 . As . (C_6 H_5)_2$$

Diphenyltolylarsin dargestellt.

Zur Ausführung der Reaction wurden 30 gr. p. Tolylarsenchlorür und 42 gr. Monobrombenzol in einem ca. 2 l. Kolben in 500 gr. wasserfreiem Äther gelöst und 24 gr. Natrium in dünnen Scheiben hinzugefügt. Die Reaction begann — bei aufgesetztem Rückflusskühler — zunächst bei gewöhnlicher Temperatur, musste aber im

weiteren Verlaufe durch Erwärmen unterstützt werden. Anstatt in Scheiben ist es zweckmässiger, das Natrium in Draht- oder Bandform zur Anwendung zu bringen.

Das Unterstützen der Reaction durch Erwärmen geschieht am besten in der Weise, dass man ein Wasserbad mit heissem Wasser in einiger Entfernung unter den Reactionskolben stellt, derart, dass die heissen Wasserdämpfe an dem Kolben entlang streichen müssen. Ein directes Eintauchen des Kolbens ist insofern gefährlich, als der Äther beim Sieden heftig zu stossen beginnt und hierbei der Kolben zerspringen kann, was bei Synthesen dieser Art sehr üble Folgen voraussehen lässt.

Nach ca. 3 Tagen war die Reaction als beendet anzusehen. Nach dem Filtrieren und Abdestillieren des Äthers hinterblieb eine syrupartige, gelbliche Flüssigkeit, welche beim Reiben mit dem Glasstabe — in einer aus Eis und Kochsalz bereiteten Kältemischung — zwar noch schwerflüssiger und zäher wurde, zum Erstarren jedoch nicht gebracht werden konnte.

In Alkohol war die Substanz leicht löslich, schied sich jedoch hieraus wieder in öligen Tropfen aus. Erst im Wintersemester gelang es mir, die Substanz aus einer Lösung in viel Alkohol — nach wochenlangem Stehen bei andauernder Kälte — in kleinen durchsichtigen Kristallen zu erhalten. Später erhielt ich auch bei Kellertemperatur aus der alkoholischen Lösung kleine Kristalle, die täglich wuchsen und schliesslich eine ansehnliche Grösse erreichten. Da diesen Kristallen in beiden Fällen mehr oder weniger des klebrigen Roh-

productes anhaftete, so wurden sie mit einer Pinzette aus der Mutterlauge ausgelesen, auf eine Thonplatte gebracht und längere Zeit im Exsiccator aufbewahrt. So dargestellt, erweichten diese Kristalle in der Nähe von 48° C., während ihr wirklicher Schmelzpunkt bei 50° C. lag.

Grössere Mengen dieser Kristalle konnte ich trotz vieler Mühe nicht erhalten; nach Verbrauch zu den Analysen behielt ich nichts mehr davon zurück. In den Sommersemestern habe ich niemals Kristalle des Diphenyltolylarsins erhalten können.

Vergleicht man diesen Körper bezüglich seines Schmelzpunktes und seiner Kristallisationsfähigkeit mit dem von La Coste dargestellten Triphenylarsin [1]) einerseits und dem Tritolylarsin andererseits, so erhält man folgende Uebersicht:

Tritolylarsin; kristallisiert leicht aus Aether, Schm.-P. 146° C.

Triphenylarsin; bleibt leicht flüssig, kristallisiert jedoch aus Alkohol, schwer aus Aether und Benzol, Schm.-P. 58—59° C.

Diphenyltolylarsin; kristallisiert sehr schwer und nur bei andauernder Kälte aus viel Alkohol, Schm.-P. 50° C.

Diese Zusammenstellung zeigt, dass das Kristallisationsvermögen des Diphenyltolylarsins ein ungleich viel schlechteres ist, als das der beiden gleichartig substituierten Arsine, von denen namentlich die Tolylverbindung stets tadellos kristallisiert; dementsprechend liegt auch sein Schmelzpunkt am niedrigsten. — Das Diphenyltolylarsin besitzt im flüssigen Zustande einen eigentümlichen, zum

[1]) La Coste, Ann. 201, 240.

Niesen reizenden Geruch, der besonders dann hervortritt, wenn man es schwach erwärmt. Es ist leicht löslich in Aether und Alkohol, unlöslich dagegen in Wasser.

Bei der Kohlenwasserstoff-Bestimmung lieferten 0.0977 gr. Substanz 0.2556 gr. CO_2 und 0.0509 gr. H_2O. Bei der Arsenbestimmung lieferten 0.4783 gr. Substanz 0.1863 gr. As_2S_3, entsprechend einem Gehalt von

berechnet:	gefunden:
C = 71.22 %	71.35 %
H = 5.32 %	5.78 %
As = 23.46 %	23.78 %
100.00	

Zur Darstellung der Derivate des Diphenyltolylarsins wurde das flüssige Rohproduct verarbeitet.

4.

Quecksilberchlorid-Verbindung des Arsins,

$C_6H_4 . CH_3 . As . (C_6H_5)_2$; $HgCl_2$.

Diese Verbindung wurde durch Einwirkung einer heissen alkoholischen Lösung des Diphenyltolylarsins auf eine heisse alkoholische Lösung von Quecksilberchlorid erhalten. Beim Mischen der beiden Lösungen fiel die Verbindung sofort als ein schwach gelblicher Niederschlag aus, der beim Abkühlen und Reiben der Gefässwand mit dem Glasstabe noch reichlicher wurde. Derselbe wurde an der Saugpumpe abfiltriert und zur Entfernung des überschüssigen Quecksilberchlorides mehrmals mit heissem Alkohol nachgewaschen. Der so

gewonnene Körper war in Alkohol und Aether fast unlöslich, dagegen liess sich die Substanz aus heissem Eisessig bequem umkristallisieren. Die erhaltenen, schwach gelblichen Kristalle wurden, um sie von noch anhaftendem Eisessig zu befreien, mehrmals mit heissem Alkohol nachgewaschen und dann auf einem Thonscherben im Exsiccator getrocknet; sie besassen den Schmelzpunkt 147 ° C.

Die Quecksilber-Bestimmung wurde bei dieser Substanz in folgender Weise ausgeführt.

Es wurde zunächst eine abgewogene Menge derselben in heissem Eisessig gelöst, das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff als Schwefelquecksilber gefällt und letzteres auf einem bei 100 ° C. getrockneten und gewogenen Filter abfiltriert. Alsdann wurde erst mit heissem Eisessig und dann mit heissem Alkohol tüchtig nachgewaschen und Filter und Niederschlag bei 100 ° C. getrocknet und gewogen.

0.6467 gr. der angewandten Substanz lieferten hierbei 0.2519 gr. Schwefelquecksilber, entsprechend einem Gehalt von:

berechnet:	gefunden:
Hg = 33.87 %	33.57 %

Erwähnt sei hier noch, dass bei den Versuchen, das Diphenyltolylarsin in Kristallen zu erhalten, dasselbe durch Zersetzen der Quecksilberchlorid-Verbindung mit alkoholischer Kalilauge rein dargestellt wurde, gemäss der Gleichung:

$$C_6H_4 . CH_3 . As . (C_6H_5)_2 ; HgCl_2 + 2 . KOH$$
$$= C_6H_4 . CH_3 As . (C_6H_5)_2 + 2 KCl + HgO + H_2O.$$

Zu diesem Zwecke wurde eine Portion der Hg.-Verbindung in einem Reibschälchen mit alkoholischer Kalilauge angerührt, einige Zeit sich selbst überlassen, nochmals tüchtig verrührt, vom abgeschiedenen Quecksilberoxyd abfiltriert und mit heissem Alkohol nachgewaschen. Durch Einleiten von Kohlensäure in das Filtrat wurde alsdann die überschüssige Kalilauge als K_2CO_3 gefällt, abfiltriert und das Filtrat eingedampft, wobei das Diphenyltolylarsin als hellgelbe, ölige Flüssigkeit hinterblieb. Zur vollständigen Entfernung event. noch rückständiger Spuren von Kalilauge oder Chlorkalium wurde das erhaltene Oel noch einige Male mit heissem Wasser gewaschen, in Alkohol gelöst und zur Kristallisation hingestellt. Im Sommersemester aber kristallisierte das so gereinigte Diphenyltolylarsin aus dieser Lösung ebensowenig, wie das Rohproduct und konnte, wie dieses erst im Winter bei andauernder Kälte in festem Zustande erhalten werden. Ebenso schieden sich in der für sich aufbewahrten, gereinigten Substanz in der Kälte nach wochenlangem Stehen einige Kristalle aus, die jedoch nur sehr spärlich wuchsen; die ganze Masse konnte auf diese Weise zum Erstarren nicht gebracht werden.

5.

Platindoppelsalz des Arsins

$[C_6H_4 . CH_3 . As . (C_6H_5)_2]_2$; H_2PtCl_6, oder

$[C_6H_4 . CH_3 . As . (C_6H_5)_2 . H]_2 . PtCl_6$.

Tertiäre Arsine sind im allgemeinen keine Basen mehr und lösen sich nicht direct in Salzsäure. Die

vorliegende Verbindung bildete sich aber, indem das Arsin in salzsäurehaltigem Alkohol gelöst und dann mit Platinchloridlösung versetzt wurde. Sie fiel dabei in Form eines gelben Pulvers aus, welches sich beim Kochen mit salzsäurehaltigem Alkohol wieder auflöste, nicht dagegen in Alkohol allein. Der Niederschlag wurde daher nach dem Abfiltrieren so lange mit Alkohol nachgewaschen, bis das Filtrat keine Chlorreaktion mehr zeigte, auf eine Thonplatte gebracht und im Exsiccator getrocknet. Bei der Schmelzpunktsbestimmung begann dieses Doppelsalz bereits in der Nähe von 200° C. zu erweichen, schmolz aber erst bei 233° C.

Die Platin-Bestimmung wurde hier einfach in der Weise ausgeführt, dass eine abgewogene Menge der Substanz im Rose'schen Tiegel zunächst im Sauerstoffstrom geglüht wurde, wobei das Platin metallisch zurückblieb.

0.7425 gr. Substanz lieferten hierbei 0.1391 gr. Platin, während bei der Chlor-Bestimmung 0.1936 gr. der Substanz 0.1576 gr. Chlorsilber gaben, Zahlen, welche entsprechend sind einem Gehalt von

berechnet:	gefunden:
Pt = 18.55 %	18.73 %
Cl = 20.26 %	20.09 %

6.

Diphenyltolylmethylarsoniumjodid

$C_6H_4 . CH_3 . As . (C_6H_5)_2 ; CH_3J$.

Zur Darstellung dieser Arsonium-Verbindung wurden 10 gr. Diphenyltolylarsin in einem kleinen

Stehkolben mit überschüssigem Jodmethyl (ca. 30 gr.) etwa $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt und der Kolbeninhalt nach beendeter Reaction zur Entfernung des überschüssigen Jodmethyls mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Es hinterblieb hierbei eine in Äther unlösliche, an den Wandungen des Kolbens haftende, fadenziehende Masse, welche in heissem Wasser löslich war.

Aus dieser heissen, wässerigen Lösung schied sich beim Erkalten ein Teil der Substanz zunächst ölig aus. Es wurde deshalb nochmals filtriert und diese kalte, wässerige Lösung in einem flachen Schälchen zur Kristallisation aufgestellt. Nach einigen Tagen begannen sich kleine, unscheinbare Kriställchen auszuscheiden, die allmählich heranwuchsen und sich teilweise zu hübschen, weissen Drusen gruppierten. Dieselben wurden filtriert und auf einer Thonplatte im Exsiccator getrocknet, während das Filtrat zur weiteren Kristallisation aufgestellt wurde. Hieraus erhielt ich aber erst nach mehrwöchentlichem Stehen weitere Kristalle, die durch geringe Jod-Ausscheidung etwas braun gefärbt waren. Sie wurden deshalb nochmals in Wasser gelöst und nunmehr schon nach einigen Tagen aus dieser Lösung von rein weisser Farbe wiedererhalten. — War die Substanz also einmal kristallisiert, so geht sie nach dem Auflösen auch unschwer wieder in den kristallisirten Zustand über.

Diese Kristalle besassen den Schmelzpunkt 152 ° C., erweichten aber schon bei 150 ° C.

Bei der Jod-Bestimmung lieferten 0.6035 gr. Substanz 0.3046 gr. Ag J, entsprechend einem Jodgehalt von

berechnet:	gefunden:
27.45 %	27.15 %

7.

Diphenyltolylmethylarsoniumchlorid

$C_6H_4 . CH_3 . As . (C_6H_5)_2 ; CH_3 . Cl.$

Eine gewisse Menge des Arsoniumjodides wurde in Wasser gelöst, aus dieser Lösung das Jod mit Salpetersäure und Silbernitrat ausgefällt und das gebildete Jodsilber abfiltriert. Aus dem Filtrate wurde dann mit überschüssiger Salzsäure das überschüssige Silbernitrat als Chlorsilber gefällt, abfiltriert und das Filtrat auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen eingedampft. Hierbei schied sich obige Verbindung als ein hellgelbes Oel aus, welches jedoch weder für sich zum Erstarren, noch aus der wässerigen Lösung zur Kristallisation gebracht werden konnte.

8.

Platindoppelsalz des Diphenyltolylmethylarsoniumchlorides,

$[C_6H_4 . CH_3 . As . (C_6H_5)_2 . CH_3 . Cl]_2 . PtCl_4.$

Indem zu einem Teil der wässerigen, mit wenig Salzsäure versetzten Lösung der vorigen Verbindung Platinchlorid-Lösung hinzugefügt wurde, entstand das oben bezeichnete Platindoppelsalz als ein hellroter Nieder-

schlag, der durch Abfiltrieren und Umkristallisieren aus salzsäurehaltigem Alkohol in schönen, hellroten Kristallen erhalten wurde. Ebenso, wie das Platindoppelsalz des Arsins, löste sich auch diese Verbindung nicht in Alkohol allein, so dass die erhaltenen Kristalle mit Alkohol nachgewaschen werden konnten, bis alle anhaftende Salzsäure entfernt war. Das Salz schmolz zwischen 208 und 209 ° C.

Bei der Analyse lieferten 0.7349 gr. Substanz 0.1323 gr. Platin, während bei der Chlor-Bestimmung 0.2145 gr. Substanz 0.1739 gr. Chlorsilber gaben, entsprechend einem Gehalt von

berechnet:	gefunden:
Pt = 18.07 %	17.89 %
Cl = 19.73 %	20.04 %

9.

Diphenyltolylaethylarsoniumjodid

$C_6H_4 . CH_3 . As . (C_6H_5)_2 . C_2H_5 . J.$

Diese Verbindung wurde in ganz analoger Weise dargestellt, wie die correspondierende Methyl-Verbindung, nur mit dem Unterschiede, dass das Arsin anstatt $1^1/_2$ Stunden ca. $2^1/_2$ Stunden mit Jodaethyl auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt wurde. Während aber die Methyl-Verbindung aus der wässerigen Lösung nach einiger Zeit kristallisierte, konnte diese Verbindung trotz monatelangen Aufstellens in einem flachen Kristallisierschälchen nicht in festem Zustande erhalten werden.

Dagegen wurde aus der wässerigen Lösung durch Ausfällen des Jodes und Ueberführung in das Chlorid $C_6H_4 . CH_3 . As . (C_6H_5)_2 ; C_2H_5 . Cl$ durch Zusatz von Platinchlorid das entsprechende Platindoppelsalz von der Formel:

$$[C_6H_4 . CH_3 . As . (C_6H_5)_2 ; C_2H_5 . Cl]_2 . PtCl_4$$

erhalten, welches sich dem Platindoppelsalz der Methyl-Verbindung im Aussehen sowohl, wie in seinen Löslichkeitsverhältnissen vollkommen analog verhielt. Der Schmelzpunkt dieses Doppelsalzes lag bei 220 ° C. — Die Platin-Bestimmung lieferte für 0.9500 gr. Substanz 0.1665 gr. Platin, was einem Gehalt von

berechnet:	**gefunden:**
Pt = 17.61 %	17.52 %

entspricht.

10.

Diphenyltolylarsinhydroxyd,

$$(HO)_2 = As \begin{cases} C_6H_4 . CH_3 \\ (C_6H_5)_2. \end{cases}$$

Um diesen Körper zu gewinnen, verfuhr ich in ähnlicher Weise, wie Philipp's[1]) bei der Darstellung des Triphenylarsinhydroxydes.

Es wurden 10 gr. Diphenyltolylarsin in heissem Eisessig gelöst und dieser Lösung nach und nach 5 gr. Brom in kleinen Portionen hinzugefügt, wobei eine ziemlich starke Erwärmung eintrat. Nach dem Abkühlen

[1]) Philipps, Berichte 19, 1032.

dieser Lösung, welche nunmehr das Bromid:

$$Br_2 = As \begin{cases} C_6 H_4 . CH_3 \\ (C_6 H_5)_2 \end{cases}$$

enthielt, wurde allmählich Kalilauge im Ueberschuss hinzugefügt und ca. $1^1/_2$ Stunden gekocht. Hierbei schied sich das Hydroxyd als ein braunes Oel ab, welches nach dem Erkalten als eine halbfeste Masse auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwamm. Sie wurde aus derselben herausgehoben, mehrmals mit Wasser gewaschen und in Alkohol gelöst. Nach öfterem Kochen dieser Lösung mit Tierkohle wurde das stark braun gefärbte Oel etwas heller.

Ausser in Alkohol, worin dasselbe sehr leicht löslich war, löste es sich auch in viel heissem Wasser, konnte jedoch aus beiden Lösungen nicht in Kristallen erhalten werden. In Äther war die Substanz völlig unlöslich.

Im Wintersemester erstarrte das Hydroxyd allmählich von selbst. Die erstarrte Masse, welche teilweise noch harzig war, wurde auf einen Thonscherben gestrichen und auf diese Weise von den harzigen Anteilen befreit. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus einer Mischung von Benzol und Äther gelang es dann schliesslich, den Körper vollkommen weiss und analysenrein zu erhalten. Bei der Schmelzpunktsbestimmung erweichte derselbe bei etwa 63 ° C., schmolz aber erst bei 68 ° C.

Philipps[1]) hatte in ähnlicher Weise aus dem Triphenylarsin das entsprechende Hydroxyd erhalten;

[1]) Philipps, Berichte, 19, 1032.

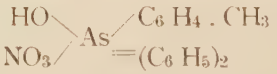
durch die Kohlenwasserstoffbestimmung konnte constatiert werden, dass auch im vorliegenden Falle sich das Diphenyltolylarsinhydroxyd gebildet hatte, während La Coste[1]) aus dem Tritolylarsin nur ein harziges Product gewann, welches nicht kristallisierte; die stabilere Form war in diesem Falle das Oxyd des Tritolylarsins, welches La Coste ebenfalls im festen Zustande erhielt. Durch Erhitzen lassen sich aber die genannten Hydroxyde auch in die entsprechenden Oxyde überführen.

Bei der Verbrennung lieferten 0.1331 gr. Substanz 0.3150 gr. CO_2 und 0.0678 gr. H_2O, entsprechend einem Gehalt von

berechnet für das Hydroxyd:	gefunden:	berechnet für das Oxyd:
C = 64.38 %	64.54 %	67.83 %
H = 5.37 %	5.65 %	5.07 %

II.

Hydroxyd-Nitrat des Diphenyltolylarsins.



Kocht man das Hydroxyd des Diphenyltolylarsins mit viel Wasser und verdünnter Salpetersäure, so löst es sich fast vollständig auf. Filtriert man nun die heisse Lösung von eventl. Ungelöstem ab, so scheiden sich beim Erkalten des Filtrates schöne, weisse, spiessförmige Nadeln aus. Beim Filtrieren an der Saugpumpe

[1]) La Coste, Ann. 208, 30.

und Nachwaschen mit Wasser nahmen dieselben eine mehr oder minder gelbliche Färbung an. Diese Nadeln waren löslich in Alkohol, unlöslich dagegen in Äther. Sie wurden daher erst in Alkohol gelöst und dann aus dieser Lösung mit Äther ausgefällt. Der erhaltene Niederschlag wurde dann an der Saugpumpe abgesaugt, mehrmals mit Äther nachgewaschen und auf einer Thonplatte im Exsiccator getrocknet. Auf diese Weise wurde das Hydroxyd-Nitrat vollkommen weiss, wenngleich nicht in Kristallnadeln, sondern in Form eines feinen, voluminösen Pulvers erhalten, welches bei 125° C. schmolz.

Bei der Verbrennung wurden Zahlen erhalten, welche den Beweis liefern, dass der vorliegende Körper nicht zwei Salpetersäure-Reste, sondern nur einen solchen Rest neben einer Hydroxylgruppe enthält.

0.0998 gr. Substanz lieferten 0.2106 gr. CO_2 und 0.0425 gr. H_2O, während bei der Stickstoffbestimmung 0.1944 gr. Substanz bei 15° C. und einem Barometerstand von 761 mm. 5.8 ccm. Stickstoff lieferten, Zahlen, welche folgendem Procentgehalt entsprechen:

berechnet für das Hydroxyd-Nitrat:	gefunden:	berechnet für das Nitrat:
C = 57.11 %	57.55 %	51.32 %
H = 4.52 %	4.73 %	3.83 %
N = 3.76 %	3.49 %	6.32 %

12.

Sulfid des Diphenyltolylarsins,

$$S{=}As\begin{cases} C_6H_4 \,.\, CH_3 \\ (C_6H_5)_2. \end{cases}$$

Diese Verbindung wurde durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholische Lösung des Hydroxydes erhalten. Sie schied sich bald nach dem Einleiten in Form eines weissen Niederschlages aus. Derselbe wurde abfiltriert, mit Alkohol nachgewaschen, aus heissem Alkohol umkristallisiert und auf einer Thonplatte getrocknet. Die Substanz stellte so eine weisse, körnig kristallinische Masse dar, welche bei 233 ° C. erweichte und bei 235 ° C. schmolz.

Die Kohlenwasserstoffbestimmung gab für 0.1558 gr. Substanz 0.3720 gr. CO_2 und 0.0724 gr. H_2O.

Bei der Schwefelbestimmung lieferten 0.1790 gr. Substanz 0.1163 gr. $BaSO_4$, entsprechend einem Gehalt von

	berechnet:	**gefunden:**
C =	64.73 %	65.11 %
H =	4.83 %	5.16 %
S =	9.10 %	8.88 %

13.

Diphenylbenzarsinsäure

oder

Diphenylarseno-Benzoësäure,

$$O = As \begin{cases} C_6H_4 \cdot COOH \\ (C_6H_5)_2 \end{cases}$$

Diese, mit der von La Coste dargestellten Benzarsinsäure verwandte Verbindung wurde durch Oxydation des Diphenyltolylarsins mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erhalten. Hierbei wurde, wie bereits in der Einleitung erwähnt, die Methylgruppe des Tolylrestes des Diphenyltolylarsins zu einer Carboxylgruppe oxydiert und unter Geltendmachung der Pentavalenz des Arsens auch noch ein Sauerstoffatom direct an das Arsen gebunden. — Der Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt:

10 gr. Diphenyltolylarsin wurden in einem ca. 3 l. Kolben mit viel destilliertem Wasser übergossen, tüchtig durchgeschüttelt und mit etwas Natronlauge alkalisch gemacht. Alsdann wurde, während die Temperatur des Reactionsgemisches — durch Einstellen des Kolbens in ein geräumiges Wasserbad — beständig auf ca. 60 ° C. gehalten werden musste, eine wässerige Lösung von 13 gr. Kaliumpermanganat nach und nach in ganz kleinen Portionen, unter öfterem Durchschütteln hinzugefügt und mit dem Zugeben neuer Portionen so lange gewartet, bis das Reactionsgemisch wieder entfärbt war. Nach Beendigung der Reaction, welche ca. 4—5 Wochen Zeit in Anspruch nahm, wurde vom

gebildeten Braunstein abfiltriert, derselbe auf dem Filter mit heissem Wasser tüchtig ausgewaschen und das Filtrat durch Abdampfen auf dem Wasserbade unter Zusatz von soviel Salzsäure, dass die Neutralisation fast erreicht war, bis etwa auf die Hälfte des Volumens eingeengt. Es schied sich dabei allmählich eine Menge Kieselsäure aus, welche, von aufgelöstem Glase des Kolbens herrührend, durch Abfiltrieren entfernt wurde. Alsdann wurde aus dem Filtrat durch Zusatz von so viel Salzsäure, dass kein weiterer Niederschlag mehr entstand, die Diphenylbenzarsinsäure als ein weisser Niederschlag ausgefällt, der sich beim Umrühren des Filtrates zusammenballte und am Boden des Gefässes ansammelte. Nach dem Absaugen an der Saugpumpe und Nachwaschen mit Wasser wurde derselbe auf einer Thonplatte im Exsiccator getrocknet und so in Form eines weissen Pulvers erhalten. Dasselbe löste sich in Alkohol und schied sich beim freiwilligen Verdunsten desselben in weissen, an den Wandungen des Kristallisierschälchens emporkriechenden Krusten wieder aus, welche die reine Säure darstellten. — Hat man die Oxydation zu schnell ausgeführt, so erleidet man beträchtliche Verluste. Man erhält dann die Säure nicht als weissen Niederschlag, sondern als eine mehr oder minder gelb gefärbte zähe Masse, die allerdings nach dem Lösen in Alkohol und freiwilligen Verdunsten desselben ebenfalls in weissen, kristallinischen Krusten sich ausscheidet. In dem letzten Rest der alkoholischen Mutterlauge aber findet sich dann eine zähe, harzige Masse von gelblich weissem Aussehen, die für alle

weiteren Versuche untauglich ist und von der sich um so mehr bildet, je schneller man die Oxydation ausführt.

Die in Form der beschriebenen, kristallinischen Krusten erhaltene Säure ist unlöslich in Wasser, ebenso in Äther, löst sich dagegen leicht in Alkalien und fällt aus dieser Lösung durch Salzsäure wieder aus. Sie löst sich aber auch in einem Ueberschuss von Mineralsäuren auf. — Bei der Schmelzpunktsbestimmung, welche hier in geschmolzenem Paraffin ausgeführt werden musste, begann die Säure bereits in der Nähe von 240 ° C. zu erweichen, schmolz aber erst zwischen 253 und 254 ° C. Die Verbrennung lieferte für 0.1125 gr. Substanz 0.2553 gr. CO_2 und 0.0446 gr. H_2O, entsprechend einem Gehalt von

berechnet:	gefunden:
C = 62.27 %	61.89 %
H = 4.10 %	4.40 %

14.

Silbersalz der Diphenylbenzarsinsäure

$$O=As\begin{cases}C_6H_4\,.\,COO\,.\,Ag\\=(C_6H_5)_2\end{cases}$$

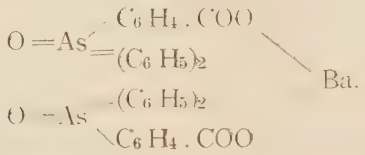
Das diphenylbenzarsinsaure Silber wurde durch Kochen der in Wasser suspendierten Säure mit feuchtem Silberoxyd und Eindampfen des Filtrates auf ein kleines Volumen erhalten, wobei es sich beim Erkalten als ein weisses, amorphes Pulver ausschied, welches im Lichte leicht zersetzlich war und dann eine mehr oder minder

bräunliche Farbe annahm. In Wasser ist es mässig leicht löslich. — Bei der Silberbestimmung lieferten 0.5532 gr. Substanz 0.1644 gr. Ag Cl, entsprechend einem Gehalt von

berechnet:	gefunden:
22.81 %	22.36 %

15.

Bariumsalz der Diphenylbenzarsinsäure



Dieses Salz wurde durch Kochen der in Wasser suspendierten Diphenylbenzarsinsäure mit kohlensaurem Baryt und Eindampfen des Filtrates zur Trockene erhalten. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und bildet beim Eindampfen schliesslich eine feste, glasige Masse, welche beim Zerreiben in Form eines weissen Pulvers erhalten wird. — Bei der Bariumbestimmung lieferten 0.8405 gr. Substanz 0.1300 gr. $BaSO_4$, entsprechend einem Gehalt von

berechnet:	gefunden:
Ba = 15.82 %	15.48 %

16.

Diphenylchlorarsin-Benzoësäureäthylester,

$$Cl_2 = As \begin{cases} C_6 H_4 . COO C_2 H_5 \\ (C_6 H_5)_2 \end{cases}$$

Leitet man in die alkoholische Lösung der Diphenylbenzarsinsäure Salzsäuregas bis zur Sättigung ein und lässt man diese Lösung längere Zeit in einem evacuierten Exsiccator über concentrierter Schwefelsäure und Natronkalk stehen, so erhält man nach dem Verdunsten der Lösung schöne, weisse Kristalle vom Schmelzpunkt 132—133° C. Dieselben sind stark hygroscopisch und geben, auf einem Stückchen Kupferoxyd in die nichtleuchtende Bunsenflamme gebracht, stets die characteristische Halogenkupfer-Flammenfärbung, auch dann, wenn man sie lange Zeit über Natronkalk im Exsiccator stehen lässt.

Es wurde daher neben einer Verbrennung auch eine Chlorbestimmung ausgeführt, wobei Zahlen erhalten wurden, die der Formel

$$Cl = As \begin{cases} C_6 H_4 . COO . C_2 H_5 \\ (C_6 H_5)_2 \end{cases}$$

entsprechen.

Bei der Kohlenwasserstoffbestimmung lieferten 0.1444 gr. Substanz 0.2990 gr. CO_2 und 0.0580 gr. H_2O; bei der Chlorbestimmung gaben 0.1064 gr. Substanz 0.0668 gr. Ag Cl, entsprechend einem Gehalt von

berechnet:	gefunden:
C = 56.11 %	56.47 %
H = 4.24 %	4.46 %
Cl = 15.79 %	15.50 %

Wir haben hier also den eigentümlichen Fall, dass nicht der normale Ester der Diphenylarsenobenzoësäure von der Formel

$$O = As \begin{cases} C_6H_4 . COO . C_2H_5 \\ (C_6H_5)_2 \end{cases}$$

entsteht, sondern ein Ester, in welchem das an Arsen gebundene Sauerstoffatom durch zwei Chloratome substituiert ist.

Es wurde schon vorhin gelegentlich erwähnt, dass die Diphenylbenzarsinsäure auch in einem Ueberschuss von Säuren löslich sei. Ich dampfte daher die salzsaure Lösung derselben auf dem Wasserbade zur Trockene ein, in der Voraussetzung, event. die obigem Ester entsprechende freie Diphenylchlorarsinbenzoësäure zu erhalten. Es hinterblieb dabei eine klare, gelb gefärbte, zähe Masse, die sich leicht in Alkohol löste und aus dieser Lösung auf Zusatz von Wasser sich reichlich in weissen Flocken ausschied. Bei der freiwilligen Verdunstung der alkoholischen Lösung dieses Körpers wurden weisse Kristalle erhalten, die zwischen 257 und 258 ° C., also nur wenige Grade höher schmolzen, als die Diphenylarsenobenzoësäure selbst. Auf einem Stückchen Kupferoxyd in die Bunsenflamme gebracht, konnte keine Spur einer Halogenreaction constatiert werden, so dass dieser Körper also nichts anderes, als die ursprüngliche Säure darstellte; die gedachte Diphenylchlorarsinbenzoësäure konnte so nicht isoliert werden.

17.

Diphenylsulfarsinbenzoësäure

$$S = As \begin{cases} C_6H_4 . COOH \\ (C_6H_5)_2 \end{cases}$$

In ganz analoger Weise, wie sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholische Lösung des Diphenyltolylarsinhydroxydes das Sulfid des Diphenyltolylarsins gebildet hatte, wurde durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholische Lösung der Diphenylbenzarsinsäure auch das Sulfid dieser Säure erhalten, eine Verbindung, welche sich als ein Derivat der hypothetischen Sulfarsensäure $S = As(SH)_3$ betrachten lässt und die ich deshalb „Diphenylsulfarsinbenzoësäure" genannt habe.

Sie schied sich beim freiwilligen Verdunsten der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösung zunächst in klaren, öligen Tröpfchen aus, welche nach einiger Zeit zu schönen, weissen Kristallen erstarrten. Dieselben schmolzen zwischen 177 und 178° C.

Die Nitroprussidnatrium- und die Bleiessig-Reaction erbrachten den qualitativen Beweis für den Schwefelgehalt der erhaltenen Substanz. Die quantitative Schwefelbestimmung lieferte für 0.1900 gr. Substanz 0.1201 gr. $BaSO_4$, entsprechend einem Schwefelgehalt von

berechnet:	gefunden:
8.38 %	8.68 %

18.

Diphenylbenzarsinige Säure

oder

Diphenylarsinbenzoësäure,

$$As\begin{cases} C_6H_4 \cdot COOH \\ =(C_6H_5)_2 \end{cases}$$

Zur Darstellung obiger Säure wurde, ausgehend von der Diphenylarsenobenzoësäure, zunächst der Versuch gemacht, derselben durch Reduction mit nascierendem Wasserstoff das an das Arsen gebundene Sauerstoffatom zu entziehen. Zu diesem Zwecke wurde die alkoholische Lösung der Diphenylarsenobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure, bei einem zweiten Versuch mit Natriumamalgam behandelt. In beiden Fällen wurden jedoch vorwiegend harzige Substanzen erhalten und aus dem Reactionsproduct konnte nur eine helle, klebrige Masse isoliert werden, welche eigentümlichen Arsingeruch besass. Wahrscheinlich hatte sich die gewünschte Säure intermediär gebildet, war aber durch weitergehende Reduction in zweiter Phase — vielleicht im Sinne der Gleichung:

$$As\begin{cases} C_6H_4 \cdot COOH \\ (C_6H_5)_2 \end{cases} + H_2 \quad As\begin{cases} H \\ =(C_6H_5)_2 \end{cases}$$
$$+ C_6H_5 \cdot COOH$$

gespalten worden.

Es wurde daher von weiteren Reductionsversuchen Abstand genommen und zur Darstellung der beabsichtigten Säure ein anderer Weg eingeschlagen.

Als Ausgangsmaterial diente diesmal die Diphenylsulfarsinbenzoësäure, welcher das Schwefelatom entzogen werden sollte. Zu diesem Zwecke wurde die alkoholische Lösung der genannten Säure mit frisch bereitetem, molecularem Silber mehrere Stunden am Rückflüsskühler gekocht. Nach dem Filtrieren der Lösung und Verdunsten des Alkohols im evacuierten Exsiccator über Chlorcalcium hinterblieben weisse Kristalle, die sich zum Teil eisblumenartig an die Wandungen des Kristallisierschälchens ansetzten. Dieselben zeigten den Schmelzpunkt 176° C., so dass allem Anschein nach die Diphenylsulfarsinbenzoësäure zurückerhalten worden war. Da aber durch die Bleiessig- und Nitroprussidnatrium-Reaction in der erhaltenen Substanz keine Spur von Schwefel nachweisbar war, so erwies sich das Zusammenfallen der Schmelzpunkte der beiden Verbindungen als ein eigenartiger Zufall, was auch durch die Analyse bestätigt wird. Für 0.1700 gr. Substanz wurden bei der Verbrennung 0.4071 gr. CO_2 und 0.0711 gr. H_2O erhalten, entsprechend einem Gehalt von

berechnet für die Schwefelverb.:	gefunden:	berechnet für die gesuchte Säure:
C = 59.65 %	65.31 %	65.12 %
H = 3.93 %	4.55 %	4.29 %

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Ostern 1895 bis Michaelis 1896 im Universitäts-Laboratorium zu Rostock ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Michaelis, auch an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank für seine liebenswürdige Unterstützung auszusprechen.